第 29 卷 第 1 期
2015 年 1 月
材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH
Vol. 29 No. 1
January 2015

用等离子体处理—连续浸渍法制备银—玻璃纤维复合材料*

路 平 陈 晓 杨 明

(东华大学 分析测试中心 上海 201620)

摘 要 将等离子体处理和连续浸渍法相结合, 制备了一种界面结合良好的银—玻璃纤维复合材料。SEM、AFM 和 XRD 等结果表明, 银在玻璃纤维表面包覆均匀, 具有良好的综合性能。与传统化学镀方法比较, 该制备工艺新颖、简单。玻璃纤维经氧等离子体处理后, 其表面活性羟基通过多重相互作用对银展现出强的吸附能力。镀层厚度可由简单的浸渍提拉时间调节。而且, 与传统镀银工艺相比, 该工艺制备的银—玻璃纤维复合材料表面银颗粒的活性较高。基于银良好的抗菌性和抗感染性, 该类银—玻璃纤维复合材料在广谱抗菌方面具有潜在的应用价值。

关键词 玻璃纤维, 镀银, 等离子体, 复合材料, 原子力显微镜, 扫描电子显微镜

分类号 TQ171, TB333, O646 文章编号 1005-3093(2015)01-0045-06

Preparation of Ag-glass Fiber Composite by Plasma Treatment-continuous Immersion

LU Ping** CHEN Xiao YANG Ming

(Research Center for Analysis and Measurement, Donghua University, Shanghai 201620, China)

*Supported by National Nature Science Foundation of China No. 51373030.

Manuscript received May 9, 2014; in revised form July 3, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (021)67792815, E-mail: luping@dhu.edu.cn

ABSTRACT A Ag-glass fiber composite was prepared by a two step process i.e. the glass fibers were pre-plasma treated and then dipped in a nano-Ag suspension. Results of SEM, AFM and XRD examinations indicate that Ag coating on the glass fiber has good overall properties with well uniform appearance. In comparison with the conventional electroless plating method, the present approach is novel and facile. After the oxygen plasma treatment of glass fibers, multiple active hydroxyl groups on its surface exhibit strong adsorption capacity to Ag. The coating thickness could be easily adjusted by the dipping time. Moreover, there exist abundant Ag particles with high specific surface energy on the surface of the prepared Ag-glass fibers.

KEY WORDS composites, glass fiber, Ag coating, plasma, atomic force microscope

玻璃纤维是玻璃在熔融状态下以外力控制喷吹或以离心力甩成的纤维状材料, 有表面光滑、强度高、化学性质稳定以及耐热、隔音等特点[1, 2, 3, 4, 5]。但是, 玻璃纤维的导电性能差。在其表面镀金属[6, 7, 8]不仅可解决金属导电填料价格昂贵的问题, 还可通过表面修饰拓展玻璃纤维的应用领域, 如导电填料和电磁屏蔽材料等[9, 10]。银—玻璃纤维复合材料, 不仅成本低廉且兼备金属银的优良导电性、化学稳定性和抗菌性以及玻璃纤维的高抗拉强度、耐热性等特点, 得到了广泛的应用[11, 12, 13]。

* 国家自然科学基金51373030资助项目。
2014年5月9日收到初稿; 2014年7月3日收到修改稿。
本文联系人: 路 平

通常采用化学镀方法制备银—玻璃纤维复合材料。化学镀技术有价格低廉、产品导电性好、抗静电能力强等优点[14], 但是有一定的局限性。第一, 镀银液的主要成分主盐、络合物及还原剂, 不稳定、寿命短。第二, 银和玻璃纤维的界面结合力差, 镀银沉积率低。第三, 很难连续化生产。因此, 设计发展新型的镀银方法是制备银—玻璃纤维复合材料亟待解决的问题之一[15]。本文提出了一种制备银—玻璃纤维复合材料的新方法, 等离子体处理—连续浸渍法。

1 实验方法

1.1 银—玻璃纤维复合材料的制备

将 5.86 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, M_w = ~40000)

在慢速搅拌下溶解于190 mL丙三醇(50 °C)中, 得到悬浊液A。将悬浊液A加热至90 °C, 轻微搅拌至全部溶解, 再冷却至50 °C。将1.58 g $AgNO_3$加入到溶液A中, 轻微搅拌15min后加入由9.5 mL丙三醇＋59 mg NaCl＋0.5 mL H_2O组成的溶液B, 搅拌加热至210 °C。冷却至室温后, 将反应后所得溶液以5000 rpm转速离心处理5 min, 得到Ag纳米线的分离物。将去离子水加入到Ag纳米线的分离物中, 超声处理10 min使其完全分散到水溶液中, 然后再以5000 rpm转速离心处理5 min得到Ag纳米线二次分离物。将所得到的Ag纳米线二次分离物分散在99%的乙醇溶液中, 超声处理20 min, 得到均匀分散浓度约为10 mg/mL的Ag的乙醇溶液(即银储备液)。

将(市售)玻璃纤维在丙酮中超声处理10 min后放入70 °C烘箱中干燥90 min, 然后放入DT-01氧等离子体仪中处理5 min。然后将其在银储备液中连续浸渍, 取出后放入70 °C烘箱中干燥30min, 得到银－玻璃纤维复合材料。

1.2 银－玻璃纤维复合材料性能测试

用Veeco Nanoscope Ⅳ原子力显微镜进行表面形貌测试。用Hitachi S-4800高分辨冷场发射扫描电子显微镜和Bruker Quantax 400 X射线能谱仪对纤维进行形貌观测和能谱分析。用Rigaku D/max-2550 PC X射线多晶衍射仪进行粉末衍射测试。用Thermo Fisher Nicolet 6700傅立叶变换红外光谱仪进行红外性能测试。

2 结果和讨论

图1给出了经过丙酮热液简单处理的原始玻璃纤维不同显示尺度下的FE-SEM照片, 标尺分别为50 μm、10 μm和5 μm。可以看出, 所选用玻璃纤维直径均一, 约为6-10 μm。由图1C可见, 玻璃纤维经丙酮热液处理后表面光滑, 无缺陷和褶皱。用AFM对玻璃纤维进行了表面形貌测试(图2), 发现玻璃纤维表面光滑, 与FE-SEM结果相一致。

图3中左边为原始玻璃纤维的EDS图谱。可以看出, 玻璃纤维仅含有其成分元素, Ca, O, Mg, Al, Si等, 不含Ag(2.98 kev)等贵金属元素。图3中右边为玻璃纤维在进行氧气等离子体处理前后的红外光谱图。从红外光谱图可见, 在氧气等离子体处理之后在玻璃纤维表面产生明显的羟基的特征峰(1648 cm^{-1})。这表明, 在氧气等离子体处理后玻璃纤维表面产生了大量羟基。

图4给出了银－玻璃纤维复合材料的制备机

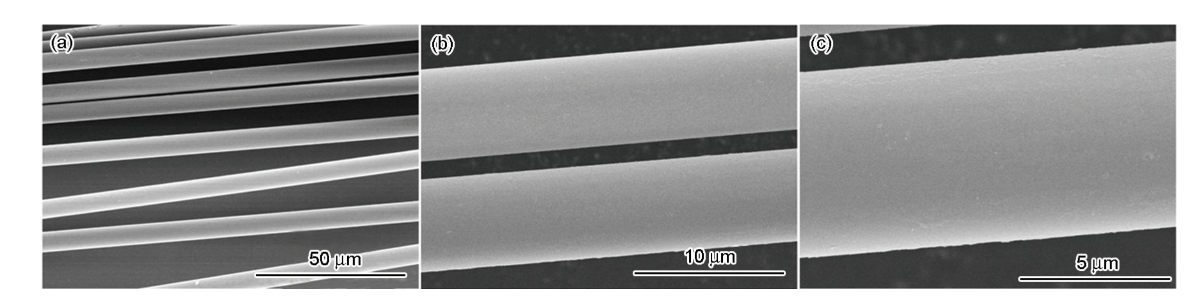


图1 原始玻璃纤维的场发射扫描电子显微镜图像

Fig.1 The Field-Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) images of the pristine glass fiber

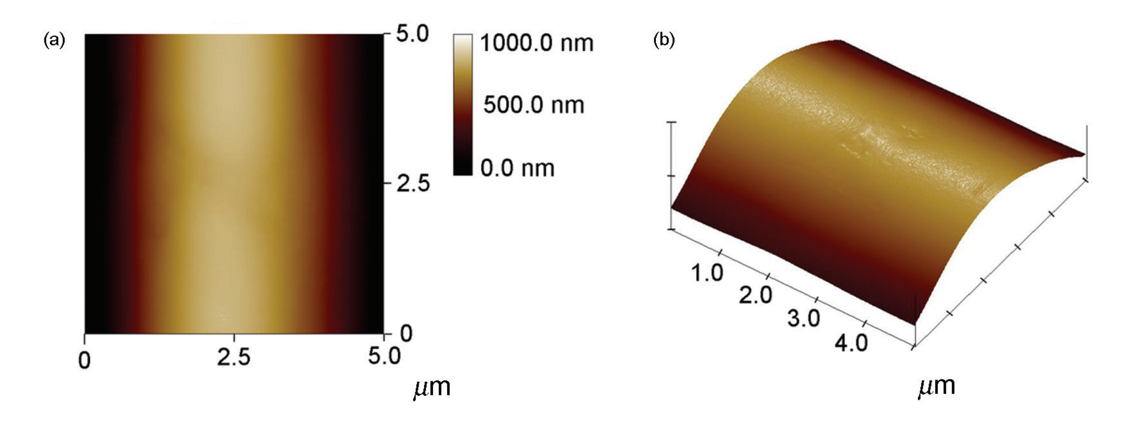
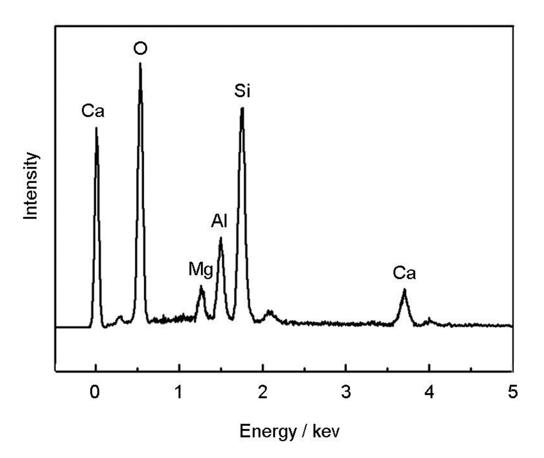


图2 原始玻璃纤维的原子力显微镜图像

Fig.2 The Atomic Force Microscope (AFM) images of the pristine glass fiber



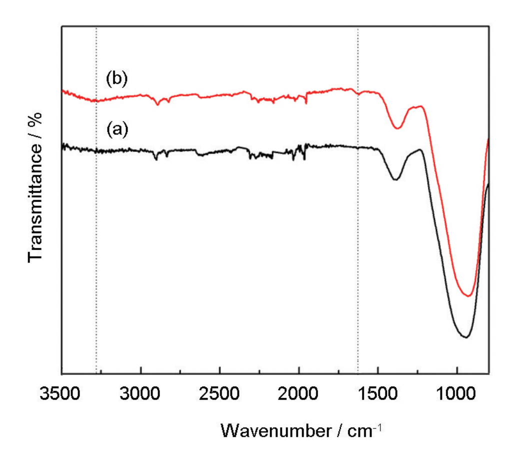


图3 原始玻璃纤维的能谱分析图(左)以及O_2等离子处理前(a)后(b)的红外光谱(右)

Fig.3 The EDS spectrum of the pristine glass fiber (left). The FT-IR spectrum of glass fiber before (a) and after (b) O_2 plasma processing (right)

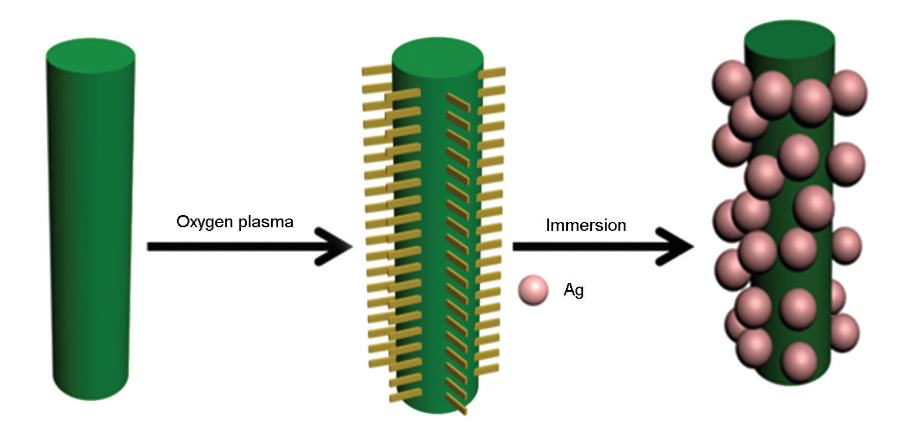


图4 银－玻璃纤维复合材料的制备机理图

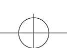
Fig.4 The reaction scheme of the Ag-glass fiber

理图。玻璃纤维经过丙酮热液洗涤后, 去除了表面污物, 形成了纯净光滑的表面结构。进一步经氧等离子体处理后, 在表面接枝大量羟基, 形成如图4所示的刷状结构。将表面等离子体处理后的玻璃纤维浸渍在纳米Ag的乙醇溶液中, 由于表面羟基的吸附作用, Ag均匀包覆在玻璃纤维表面形成了Ag-玻璃纤维复合材料。银与纤维基体的结合力, 主要是基于分子间非共价相互作用的物理吸附。虽然物理吸附强度较弱, 但是由于"多价键合"效应, 多重分子间非共价力的协同作用仍然能表现出强的稳定性。另外, 表面能也能提高该复合材料的稳定性。

可改变浸渍提拉的时间以调节包覆量和Ag壳层厚度。这种方法对玻璃纤维进行了等离子体表面改性, 避免了在传统的银－玻璃纤维复合材料制备过程中产生的有毒溶剂及反应物, 且其反应条件温和可控。

对银－玻璃纤维复合材料的FE-SEM、AFM、EDS、XRD和FT-IR表征结果, 如图5所示。可以看出, 经过表面等离子体处理的玻璃纤维在Ag的乙醇溶液浸渍后, 其表面均匀包覆了一层纳米Ag。与传统镀银工艺相比, 用等离子体处理－连续浸渍法制备的银－玻璃纤维复合材料表面比较粗糙, 因此具有更大的比表面积, 表面能较高, 亦即表面银颗粒的活性较高。从图5c和5d可见, 玻璃纤维表面所包覆的Ag有棒状、球形和三角状3种形貌。这三种不同形貌的Ag其长径比不同, 对不同种类的细菌产生特异性的响应[16]。玻璃纤维颜色类似于牙体本身的颜色, 弹性模量也接近于牙本质, 作为一种非金属桩已经用于临床前牙修复[17]; 银具有良好的抗菌性和抗感染性。因此, 该类银－玻璃纤维复合材料具有广谱抗菌作用。

图6给出了浸渍时间不同的银－玻璃纤维复合材料的FE-SEM图。在浸渍时间为15 min时(图6a), 玻璃纤维只有部分表面覆盖了银, 可观察到大片裸露区域。浸渍时间为30 min时(图6b), 玻璃纤



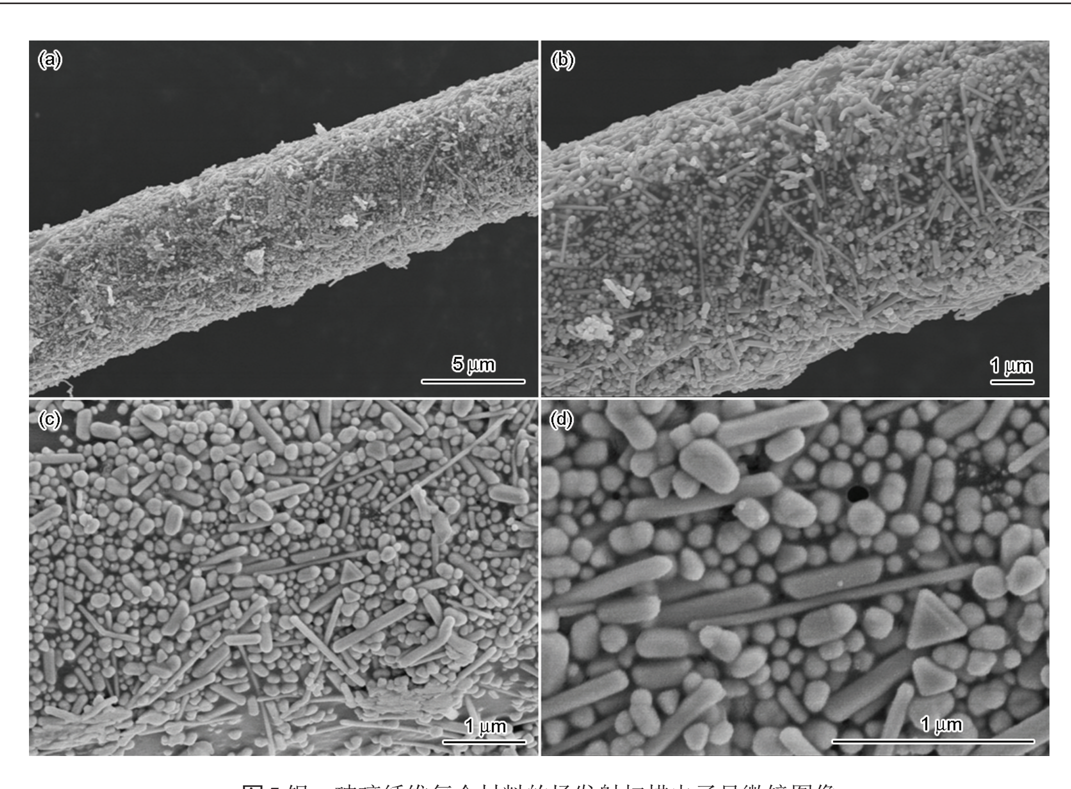


图5 银－玻璃纤维复合材料的场发射扫描电子显微镜图像

Fig.5 The FE-SEM images of the Ag-glass fiber after spin coating in the Ag ethanol solution

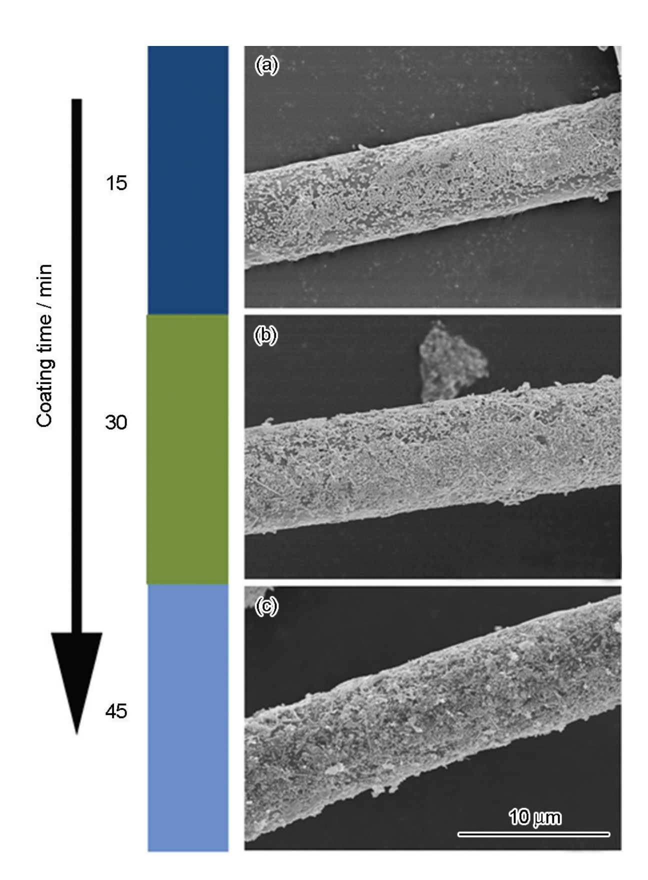


图6 不同施镀时间下银－玻璃纤维复合材料的场发射扫描电子显微镜图像, (a) 15 min; (b) 30 min; (c) 45 min

Fig.6 The FE-SEM images of Ag coated glass fiber with different coating times 15 min (a), 30 min (b) and 45 min (c) respectively

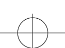
维表面绝大部分区域均包覆了银。在浸渍时间为45 min时(图6c), 玻璃纤维表面的所有区域都包覆了银, 且银镀层有了一定的厚度。这些结果表明, 通过调节浸渍时间即可得到性能优化的银－玻璃纤维复合材料。

图7给出了银－玻璃纤维复合材料的EDS面扫描图像。图像显示银的信号较强, 而玻璃的主要元素如Al, Si等信号较弱。其原因是, 玻璃纤维表面完全包覆了Ag。从图8可以清楚的观察到, 表面包覆Ag的玻璃纤维, 其表面粗糙度明显增加。其原因是, 玻璃纤维表面银的包覆是一种自组装的过程, 因此使表面产生不均一性。

图9给出了原始玻璃纤维和银－玻璃纤维复合材料的XRD谱图。可以看出, 原始玻璃纤维的谱图中没有明显的结晶峰, 在20-30°的馒头峰是无定型的硅酸盐。而在银－玻璃纤维复合材料的XRD谱图中不仅有无定型玻璃纤维的馒头峰, 而且出现了两个尖锐的结晶峰, 分别对应Ag的111和200晶面。图9b同时显示出玻璃纤维和Ag所分别对应的特征峰, 进一步证明银－玻璃纤维复合材料的成功制备。

3 结　论

用等离子体处理－连续浸渍法可制备银－玻璃纤维复合材料, Ag在玻璃纤维的表面包覆良好。玻



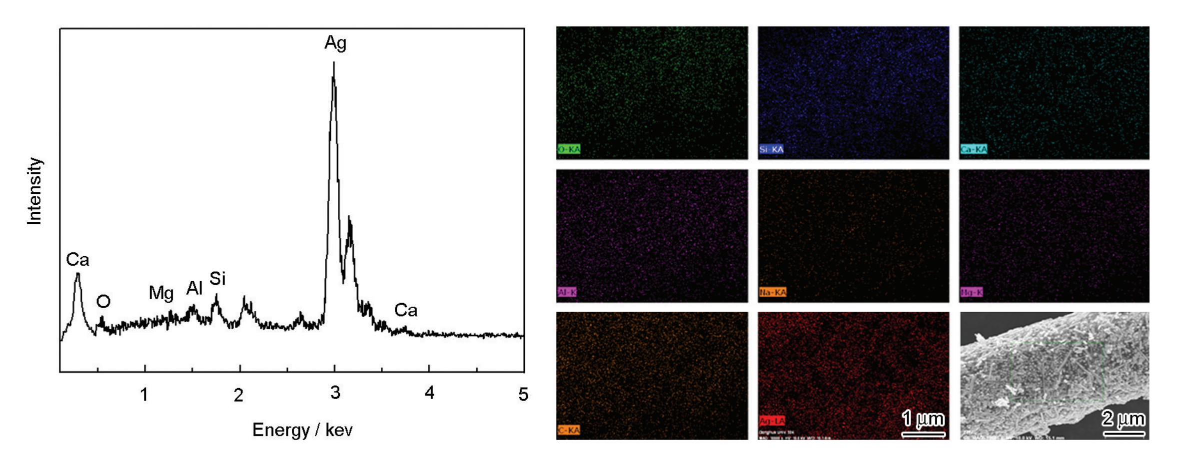


图7 银—玻璃纤维复合材料的能谱面扫描分析图谱。
Fig.7 The EDS mapping spectra of the Ag-glass fiber composite

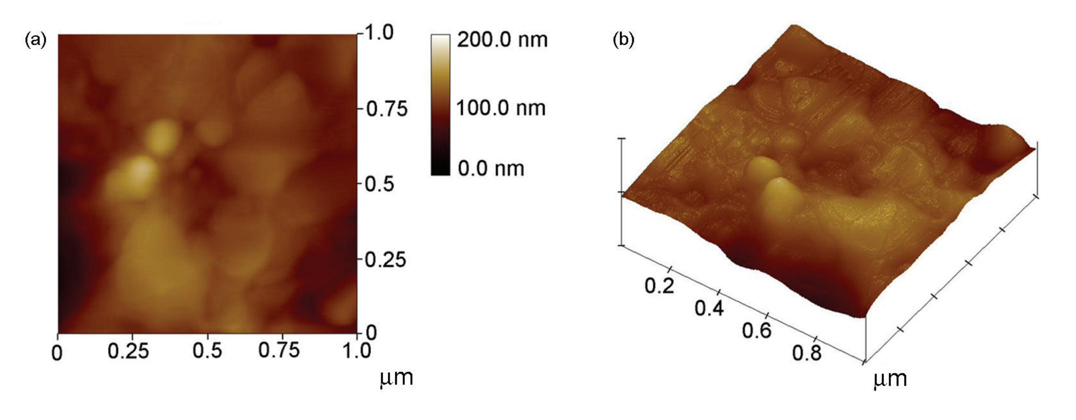


图8 银—玻璃纤维复合材料的原子力显微镜图像
Fig.8 The AFM iamges of the Ag-glass fiber composite

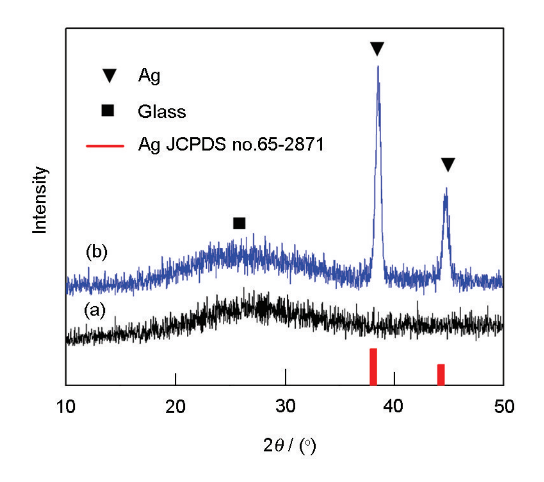


图9　原始玻璃纤维(a)和银—玻璃纤维复合材料(b)的X-射线粉末衍射图谱
Fig.9 The X- Ray Diffraction (XRD) spectra of pristine glassfiber (a) and Ag-glassfiber composite (b)

璃纤维经氧等离子体处理后, 其表面活性羟基通过多重相互作用对银展现出强的吸附能力。调节在Ag溶液中的浸渍时间, 进而调控Ag包覆层的厚度, 制备出不同Ag包覆量的复合材料。用这种新型制备方法可实现不同形貌Ag的一体化包覆。与传统镀银工艺相比, 该工艺制备的银—玻璃纤维复合材料表面粗糙, 比表面较大, 银颗粒的活性较高。

参 考 文 献

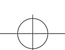
1　LIU Xinnian, ZHANG Honglin, HE Zhen, TIAN Peng, Application in new fields and development of glass fiber, Journal of Shaanxi University of Science & Technology, **27**(5), 169(2009)
(刘新年, 张红林, 贺　祯, 田　鹏, 玻璃纤维新的应用领域及发展, 陕西科技大学学报, **27**(5), 169(2009))

2　YE Dingshuan, Biomedical Applications of Glass Fiber, Glass Fiber, (3), 92(2003
(叶鼎铨, 玻璃纤维的生物医学应用, 玻璃纤维, (3), 92(2003))

3　DONG Yanjin, YANG Haisheng, BAI Yilong, Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Glass Woven Fabric Reinforced Composites, Chinese Journal of Materials Research, 13(2), 147(1999)
(董雁瑾, 杨海升, 白以龙, 玻璃纤维增强复合材料的I型层间断裂韧性, 材料研究学报, **13**(2), 147(1999))

4　YANG Jie, LI Shukui, Research on the Dynamic Mechanical Property and Failure Mechanism of Glass Fiber Reinforced Aerogel, Chinese Journal of Materials Research, **23**(5), 524(2009)
(杨　杰, 李树奎, 玻璃纤维增强气凝胶的动态力学性能及其破坏机理, 材料研究学报, **23**(5), 524(2009))

5　QIAN Shizhun, Applications of Glass Fiber in Special Fields, Glass Fiber, (1), 10(2003)
(钱世准, 玻璃纤维在特殊领域中的应用, 玻璃纤维, (1), 10(2003))



6 CAO Ding, LI Zhihua, Preparation of Silver-coated Glass Fiber by Electroless Plating with Ultrasonic Treatment, Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, **14**(6), 422(2009)
(曹 鼎, 李芝华, 超声处理化学镀法制备镀银玻璃纤维, 粉末冶金材料科学与工程, **14**(6), 422(2009))

7 BAO Hongquan, LIU Qianghua, ZHAO Chaohua, CUI Kai, YOU Jianmei, ZHANG Fan, Preparation and Properties of Conductive Glass Fiber Coated with Metal by Electroless Plating, Glass Fiber, (4), 2(1997)
(鲍红权, 刘强华, 赵超华, 崔 凯, 尤建梅, 张 帆, 化学镀金属导电玻璃纤维制备与性能研究, 玻璃纤维, (4), 2(1997))

8 ZHANG Xiuli, JIN Changhong, ZHANG Zhenguo, WANG Shuanghua, ZHANG Heng, Study on Incision of Glass Fiber-reinforced Composites, Functional Materials, **41**(3), 505(2010)
(张秀丽, 金长虹, 张振国, 王双华, 张恒, 玻璃纤维增强复合材料的机械切割性能研究, 功能材料, **41**(3), 505(2010))

9 CHEN Buming, GUO Zhongcheng, ZHANG Jielei, Study on Process of Silver Electroless Plating on Surface of Glass Fiber, Plating and Finishing, **29**(3), 13(2007)
(陈步明, 郭忠城, 张杰磊, 玻璃纤维化学镀银的工艺研究, 电镀与精饰, **29**(3), 13(2007))

10 BAO Hongqaun, LIU Qianghua, ZHAO Chaohua, Preparation and Properties of Conductive Glass Fiber Coated with Metal by Electroless Plating, Glass Fiber, (1), 2(1997)
(鲍红权, 刘强华, 赵超华, 化学镀金属导电玻璃纤维制备与性能研究, 玻璃纤维, (1), 2(1997))

11 LI Zhihua, CAO Ding, SUN Jian, Silver Coated Glass Fiber by Electroless Plating, Rare Metal Materials and Engineering, **38**(4), 748 (2009)
(李芝华, 曹 鼎, 孙 健, 化学镀银玻璃纤维, 稀有金属材料与工程, **38**(4), 748(2009))

12 H. K. Park, J. K. Yoon, K. Kim, Novel Fabrication of Ag Thin Film on Glass for Efficient Surface-Enhanced Raman Scattering, Langmuir, **22**(4), 1626(2006)

13 AO Limin, ZHENG Yuansheng, Relationship between Silver-planted Fiber Distribution Uniformity and Fabric Antibacterial Property, Cotton Textile Technology, **39**(1), 26(2011)
(敖利民, 郑元生, 镀银纤维分布均匀性与织物抗菌性的关系, 棉纺织技术, **39**(1), 26(2011))

14 LI Libo, WANG Lu, WANG Yan, LIU Bo, Electroless Plating on Surface of Glass Fiber, Rare Metal Materials and Engineering, **39** (Add 1), 20(2010)
(李丽波, 王 路, 王 珩, 刘 波, 玻璃纤维表面化学镀, 稀有金属材料与工程, **39**(增1), 20(2010))

15 CAO Shuwei, ZHANG Dahai, GUAN Yanli, GAO Yongshuan, FAN Jinpeng, Surface Modification Technology of Glass Fiber, Aerospace Materials and Technology, (1), 5(2009)
(曹淑伟, 张大海, 管艳丽, 高永栓, 范锦鹏, 玻璃纤维表面处理技术研究进展, 宇航材料工艺, (1), 5(2009))

16 LIANG Youyi, WU Zheng, Study on the Antibacterial Ability of Chelating Fiber with Silver Element, Journal of Beijing Institute of Clothing Technology, **27**(4), 19(2007)
(梁右宜, 吴政, 含银纤维抗菌性能的研究, 北京服装学院学报, **27** (4), 19(2007))

17 TANG Zhiqiang, Objective Observation of glass fiber post in the restoration of anterior teeth clinical effect, Contemporary Medicine, **18**(16), 279(2012)
(唐志强, 玻璃纤维桩在前牙修复中的临床应用效果研究, 当代医学, **18**(16), 279(2012))